

第三代稀土永磁材料及其进展

何文望

(北京大学物理系)

一、稀土永磁材料发展概况

随着科学技术的不断进步,稀土金属的提取技术也得到迅速的发展,六十年代,已经能够提取和生产纯度高的单一稀土金属。同时由于一些新的工艺技术,如真空熔炼、等静压成型、烧结技术等等的采用,使得在六十年代有可能把永磁性能十分优异的稀土永磁材料开发出来,并且能够很快地取得进展。

五十年代末和六十年代初,虽然有一些有苗头的研究结果,例如1959年E. A. Nesbitt对 $GdCo_5$ 金属间化合物的磁性的研究工作。可惜由于 $GdCo_5$ 的最大磁能积 $(BH)_{max}$ 提不高,未能引起人们的重视。到1967年,美国代顿大学K. J. Strnat教授等人,在实验室里相继研制出 $(BH)_{max} \approx 8.0kJ/m^3$ (1MGOe)的 YCo_5 和 $(BH)_{max} = 40.6kJ/m^3$ (5.1MGOe)的 $SmCo_5$ 粉末粘结永磁体^[1]。他们同时预言,只要增加磁体的致密度,就可以大大提高 $SmCo_5$ 的永久性。这一研究结果的发表,在当时立即引起极大的兴趣和重视,许多主要的磁性材料研究机构与学者纷纷投入了稀土永磁材料的研究。除了 $SmCo_5$ 外还进行了大量的其他稀土与钴的1:5型金属间化合物 RCo_5 (其中及下文中的R代表稀土元素)的磁性的研究。这一系列的 RCo_5 型的永磁材料称为第一代稀土永磁材料。到1969年,已研制出 $(BH)_{max}$ 高达 $161kJ/m^3$ (20.2MGOe)的 $SmCo_5$ 永磁体,并在研制过程中开始采用烧结技术。烧结工艺的采用为稀土永磁材料的工业生产提供了实用而有效的生产工艺。 $SmCo_5$ 永磁材料的磁能积的实验室最高纪录为 $228kJ/m^3$ (28.6MGOe)^[2]。到1976年,

全世界已有20家公司生产第一代稀土永磁体,直到今天,工厂生产的稀土永磁材料还主要是1:5型的。1983年,世界主要永磁材料生产国——日本,稀土永磁材料的产值开始超过了铝镍钴永磁材料^[3]。这说明稀土永磁材料的生产的进展是相当快的。

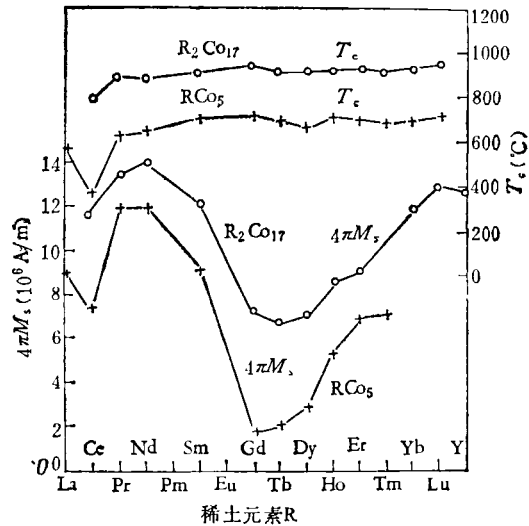


图1 R_2Co_{17} 和 RCo_5 的 $4\pi M_s$ 和 T_c

从基本磁性研究中,还发现 R_2Co_{17} 的饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 和居里点 T_c 都比 RCo_5 高,如图1所示。很明显,由图1可以预期用 R_2Co_{17} 研制出 $(BH)_{max}$ 高于 RCo_5 的永磁材料,但直到1973年才研制出 $(BH)_{max} = 159kJ/m^3$ (20 MGOe)的 $Sm_2(Co, Fe)_{17}$ 的永磁体。1976年,神野公行又把 $(BH)_{max}$ 提高到 $239kJ/m^3$ (30 MGOe)^[4]。这类2:17型稀土永磁材料被称为第二代稀土永磁材料。1979年,它已经可以进行工业生产,其 $(BH)_{max}$ 值达 $240kJ/m^3$ (30 MGOe)。目前实验室研制的第二代稀土永磁材料的最大磁能级的最佳值为 $(BH)_{max} = 297$

kJ/m^3 (37.3MGOe)^[5].

第一代和第二代稀土永磁材料出现以来,虽然在磁性研究、生产和应用方面都取得了很大的进展,但由于它们的主要成分是昂贵的钕和钴,磁体的价格相当贵,因而应用受到很大的限制。

钴是紧缺的战略物资。全世界钴的供应总的来说是不足的。钴的主要供应地是非洲,约占西方世界总供应量的67%,其中绝大部分产于扎伊尔。1978年由于扎伊尔钴矿受破坏停止生产,使世界钴的价格猛涨。直到1983年钴价才回到原来水平,世界性钴的危机才得到缓和。因此研究在优质永磁材料中用资源丰富、价格低廉的铁而不用钴,长期以来一直是全世界研究永磁材料的学者和厂家为之奋斗的目标。尤其是1978年出现的世界性钴的危机更促进了这一研究进程。研制成功含铁不含钴的永磁材料,不仅在经济上有突出的意义,在科学上也有很大意义。

1983年,日本住友特殊金属公司 M. Sagawa 等人^[6],宣布用传统的粉末烧结工艺研制成功高性能的钕-铁-硼 ($\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$) 永磁体,并且能够较大批量地生产,其性能如下:

$$\begin{aligned} \text{剩磁磁感应强度 } B_r &= 1.23\text{T} (12.3\text{kG}), \\ \text{矫顽力 } {}_B H_C &= 880\text{kA/m} (11.1\text{kOe}), \\ \text{内禀矫顽力 } {}_M H_C &= 960\text{kA/m} (12.1\text{kOe}), \\ (BH)_{\max} &= 290\text{kJ/m}^3 (36.5\text{MGOe}), \\ T_C &= 312^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

这一结果引起全世界永磁材料研究者与生产厂家的极大重视。这就是第三代稀土永磁材料的出现。第三代稀土永磁材料的发现其意义不亚于六十年代第一代稀土永磁材料的出现。美国“今日物理”杂志1984年1月号刊载的1983年度凝聚态物理的重大进展中,把钕-铁-硼 (Nd-Fe-B) 的发现列入其中,并认为 Nd-Fe-B 永磁材料的研制成功将革新整个电机制造业”。

Nd-Fe-B 永磁材料中,除了不含钴外也不含钕,这一点也有不容忽视的意义。从1979年开始,一些主要稀土厂家如法国的罗纳普朗克公司,就声称钕的供应是有限的,全世界每年

至多生产350到400吨。再提高钕的产量将破坏钕与其他稀土元素的平衡,成本将要提高。而钕在稀土矿石中的含量比钕高五到十倍。钕的供应将比钕充足,价格也有可能大幅度下降。

在 Nd-Fe-B 中,钕是最贵的成份。要降低 Nd-Fe-B 的造价,钕太贵是主要问题。中国科学院物理研究所和中国科学院电子学研究所用上海跃龙化工厂提供的85% R-Fe (在85%稀土中 Nd 占90%左右)做原料,这种原料的价格还不到纯钕的三分之一。他们用这种原料研制出性能优良的 Nd-Fe-B 永磁体,其磁性能如下:

$$\begin{aligned} B_r &= 1.25-1.30\text{T} (12.5-13.0\text{kG}), \\ {}_B H_C &= 597-876\text{kA/m} (7.5-11.0\text{kOe}), \\ {}_M H_C &= 637-1.08 \times 10^3 \text{ kA/m} \\ &\quad (8.0-13.6\text{kOe}), \\ (BH)_{\max} &= 303-326 \text{ kJ/m}^3 \\ &\quad (38-41 \text{ MGOe}), \\ T_C &= 300-330^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

这就为生产高性能廉价的 Nd-Fe-B 永磁体闯出路子,是可喜的成果。当然,如果能研制出较好性能的铈-铁-硼或混合稀土 (MM)-铁-硼永磁体,其造价也会大大降低。可以预期,第三代稀土永磁材料的出现为永磁材料的更新换代提供了美好的前景。

新发展起来的稀土永磁材料与目前大量生产的铝镍钴永磁材料和永磁铁氧体的磁性能差别可以从图2中看到。稀土永磁材料的永磁性

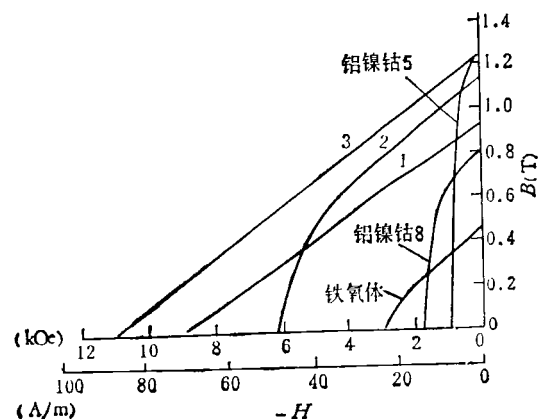


图2 主要主磁体的退磁曲线
(1,2,3代表第一、二、三代稀土永磁体)

能比铝镍钴和铁氧体有大幅度的提高。从稀土永磁材料本身的发展来看,也是在不断地提高的。

随着稀土永磁材料的发展,标志永磁性能的重要参数 $(BH)_{max}$ 和 BH_c 逐年也有显著的提高,尤其最近三十年来提高很迅速(见图3)。

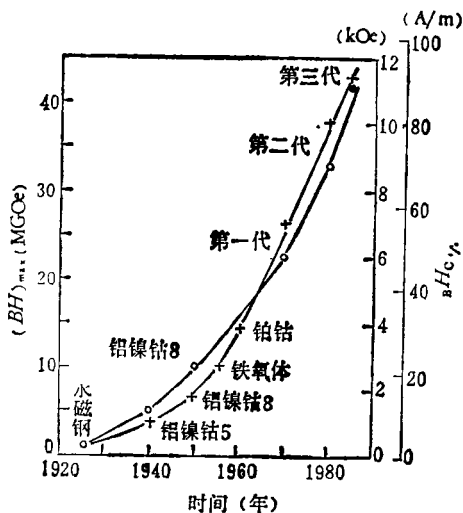


图3 $(BH)_{max}$ 和 BH_c 逐年进展情况

二、第三代稀土永磁材料发展概况

作为永磁材料,要求高矫顽力,而高矫顽力就要求材料具有强的单轴各向异性,因为矫顽力的理论极限值就是各向异性场的值。在三元系 Nd-Fe-B 研制成功之前,所有二元系的稀土铁化合物都不具有强的单轴各向异性。使二元系稀土铁金属间化合物不可能研制成永磁材料。因此,八十年代以前关于二元系稀土铁的研究工作没能取得显著成效。但做了不少基础研究工作,为第三代稀土永磁材料的出现提供有利的基础。

八十年代初,美国学者如 J. J. Croat, N. C. Koon 和 G. C. Hadjipanayis 等人^[7-9]用快冷方法研究稀土铁硼的磁性,做出了一些很有价值的结果。1983年,住友特殊金属公司宣布研制成功 Nd-Fe-B 永磁体,其 $(BH)_{max}$ 高达 303 kJ/m³ (38MGOe)。正好1983年9月由我国组织在北京召开第七届国际稀土钴永磁体及其应

物理

用讨论会,会前两个月获得消息后,我国邀请日本东北大学金子秀夫名誉教授在会上作题为“日本永磁材料的新进展”的学术报告,报告中,讲了有关 Nd-Fe-B 的进展。报告完后,在我国永磁材料研究人员中立即引起强烈反响。许多单位都积极投入研制工作并取得很可喜的成果。不到一年时间,我国就有几个单位研制出 $(BH)_{max}$ 超过 318 kJ/m³ (40 MGOe) 的 Nd-Fe-B 永磁体,并且能够小批量生产 $(BH)_{max}$ 在 239 kJ/m³ (30MGOe) 左右的永磁体。进展之快在我国是前所未有的。1984年6月,美国已研制出 $(BH)_{max}$ 达 358 kJ/m³ (45MGOe) 的 Nd-Fe-B 永磁体。

目前在西方各主要稀土永磁材料生产国,如美国、日本、瑞士、荷兰、法国等国家之间展开了激烈的竞争。这些国家的主要磁学实验室和有关公司企业都在致力于研制和生产这类新型永磁材料。1984年11月,在美国圣地亚哥召开的第三十届磁学与磁性材料学术会议上,专门为第三代稀土永磁材料组织一个专题讨论会,这说明第三代稀土永磁材料的进展受到特别的重视。日本住友特殊金属公司已在西方各国申请到 52 项专利,并以 Neomax 27, Neomax 30 和 Neomax 35 三种牌号投入市场,他们的月产量为三吨。世界最大的汽车制造公司——美国通用汽车公司,已决定投资 6800 万美元生产这类新型永磁材料。1984年该公司将开始采用 Nd-Fe-B 永磁材料制造汽车用的电机,1985年用量将达 20 吨,1986年用量将达 80 吨,1987年有可能增加到 400 吨以上。美国克罗特工业公司磁性材料部也准备在 1984 年四季度起正式投产 Nd-Fe-B 磁体,月产 1.362 吨。从 Nd-Fe-B 研制成功到组织生产进展如此迅速,投产规模一开始就如此之大,这在永磁材料发展历史上是空前的。

Nd-Fe-B 永磁体具有优异的永磁性能,但居里点 (312℃) 却不高,温度系数 ($\alpha = -0.126\%/^{\circ}\text{C}$) 也相当大。因此 Nd-Fe-B 要大量推广应用,还必需研究提高它的居里点和降低它的温度系数。目前的一些工作表明,提高

居里点和降低温度系数可能性还是很大的。

三、稀土铁硼系磁性研究的现状

组成成分为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的钕-铁-硼金属间化合物的晶体结构为四方结构。在这以前，以磁晶各向异性控制的永磁材料如 RCO_5 ， R_2Co_{17} 和永磁铁氧体等具有强磁晶各向异性的材料，其晶体结构为六角或菱形。因此，对具有很高磁晶各向异性的稀土铁硼的三元系或多元系的研究，必定会出现一系列第三代稀土永磁材料新产品，同时磁性研究也会取得新成果。因而这方面的研究工作虽然还刚刚开始，但已经引起广泛的兴趣和重视。除了用粉末烧结方法外，还用快冷和其他方法制备样品来研究其磁性。

在 Nd-Fe-B 中，硼的含量虽然不多，但起着重要的作用。不含硼的钕铁二元系 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 是六角结构，而且易磁化轴是在基面上，不适于做永磁材料。加了少量的硼以后， Nd-Fe-B 成为四方结构，易磁化轴在主晶轴 C 轴上，成为优良的永磁材料。M. Sagawa 等人^[6] 在 $\text{Nd}_{15}\text{B}_y\text{Fe}_{92-y}$ 中改变硼的含量 y ，发现硼对材料的磁化强度有显著的影响，如图 4 所示。从图 4 中可以看出 $y = 6$ 到 8 时磁性能最佳。目前世界各国生产 Nd-Fe-B 永磁体其硼含量均在此范围内。他们还在 $\text{Nd}_x\text{B}_8\text{Fe}_{92-x}$ 中研究了钕含量 x_1

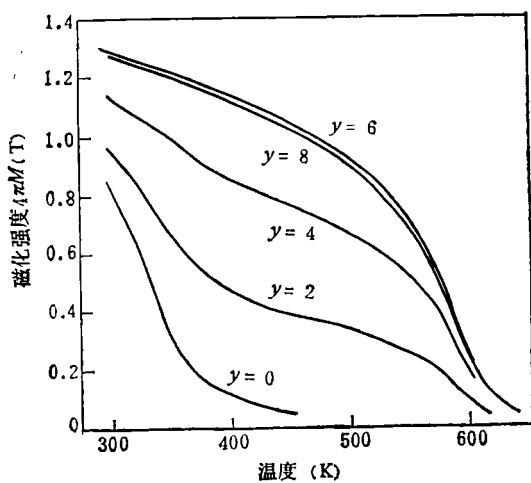


图 4 在场强为 800kA/m 下， $\text{Nd}_{15}\text{B}_y\text{Fe}_{92-y}$ 的磁化强度与硼含量 y 及温度的关系

与永磁性能 MH_c ， $(BH)_{\max}$ ， B_r 的关系。得到如图 5 所示的结果。从图 5 可以看到，钕的含量在 14 到 17 之间有较好的永磁性能。

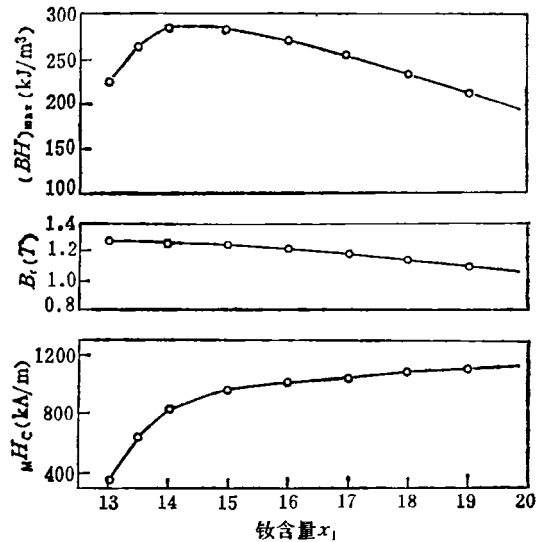


图 5 $\text{Nd}_x\text{B}_8\text{Fe}_{92-x}$ 的永磁性能与钕含量 x_1 的关系

在 $\text{R}_{15}\text{B}_7\text{Fe}_{78}$ 系列中，不同稀土元素对饱和磁化强度 σ_s 的影响如图 6 所示。可以看到钕、镨和 MM 都有较高的 σ_s 。除钕外，用镨或 MM 也有可能研制出性能好的永磁体。实际上采用 Pr-Fe-B 已经做出 $(BH)_{\max}$ 超过 239kJ/m^3 (30MGOe) 的永磁体。Gd 由于是重稀土，它与铁的磁矩是反平行耦合，因此饱和磁化强度很

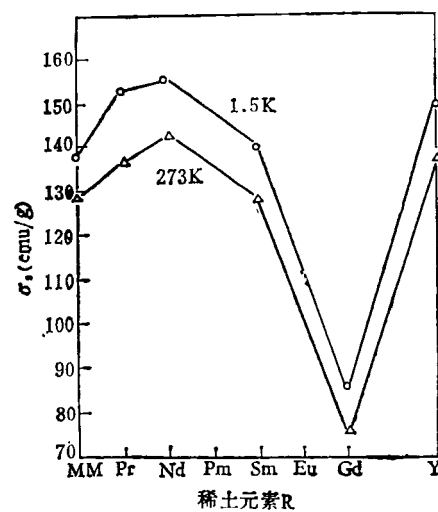


图 6 $\text{R}_{15}\text{B}_7\text{Fe}_{78}$ 中不同稀土元素 R 对 σ_s 的影响

低。另外， $\text{Sm}_{15}\text{B}_7\text{Fe}_{78}$ 的易磁化轴落在基面上，不适于做永磁材料。

关于 Nd-Fe-B 居里点低的问题，也进行了一些研究工作。首先在 $\text{R}_{15}\text{B}_7\text{Fe}_{78}$ 中的 R 用不同稀土元素替换，得出其 T_c 变化如图 7 所示。图中可以看到用 Gd 可以得到最高的居里点，但上面已经提到 Gd 与铁是反平行耦合，因此用 Gd 或其他重稀土元素来提高 T_c ，必将使磁化强度急剧下降。

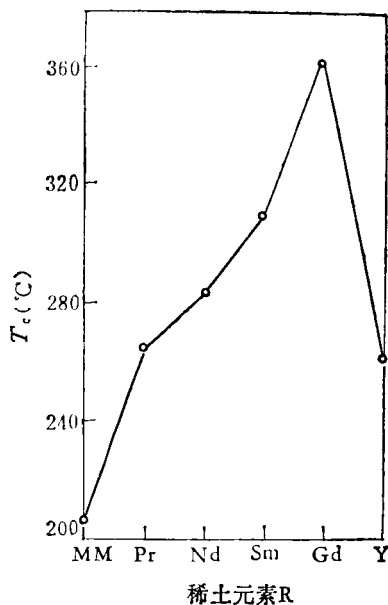


图 7 $\text{R}_{15}\text{B}_7\text{Fe}_{78}$ 居里点随稀土元素 R 的变化

用钴替换一部分铁不仅能较大地提高居里点温度，而且加少量的钴(例如 $x_2 = 0.2$ 左右)，还能提高饱和磁化强度。其居里点变化如图 8 所示。

R-Fe-B 的磁晶各向异性在国内外得到广泛的重视。研究结果发现，当 R 为 Pr, Gd 和 Y 时，温度从 1.5K 变到室温，材料是单轴各向异性的，易磁化轴为 c 轴。当 R 为 Sm 时，材料的易磁化轴在基面上。各向异性比较多样的是 Nd-Fe-B 合金，实验测得 $\text{Nd}_{15}\text{B}_7\text{Fe}_{78}$ 的磁化曲线如图 9 所示。在室温下它的磁化曲线属于易磁化轴在 c 轴上类型。但是在 1.5K 下得到的磁化曲线情况就不同了。为了进一步弄清 Nd-Fe-B

物理

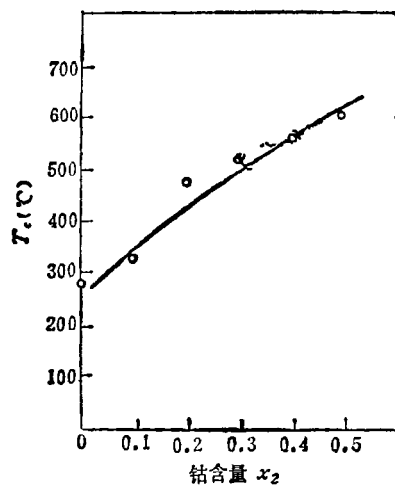


图 8 在 $\text{Nd}_{15}\text{B}_7(\text{Fe}_{1-x_2}\text{Co}_{x_2})_{78}$ 中居里点与钴含量 x_2 的关系

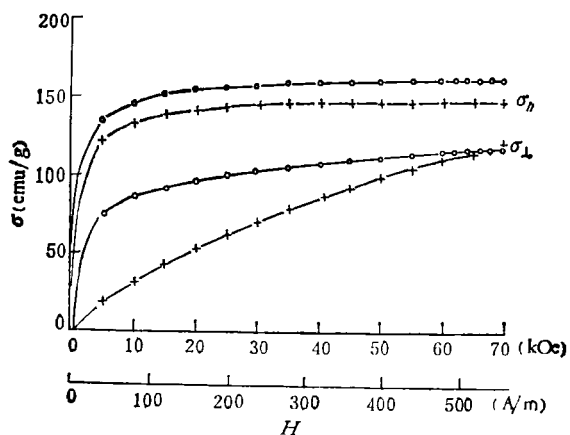


图 9 $\text{Nd}_{15}\text{B}_7\text{Fe}_{78}$ 的磁化曲线

// 代表平行样品取向方向测量；
 \perp 代表垂直样品取向方向测量；
 + 在室温下测量；
 O 在 1.5K 下测量。

的各向异性特点，国内外不少人进行了研究。在磁场强度为 5kOe 下测量平行样品取向方向的 $\sigma_{//}$ -T 曲线和垂直样品取向方向的 σ_{\perp} -T 曲线，如图 10 所示。由图 10 可以看到， $\sigma_{//}$ 本应沿直线逐渐上升(如图中虚线所示)，但在 130K 以下， $\sigma_{//}$ 开始有所减小，而 σ_{\perp} 在 200K 以下有较大的增加。这说明在低温下 $\text{Nd}_{15}\text{B}_7\text{Fe}_{78}$ 的易磁化轴不是沿 c 轴方向而是与 c 轴有一夹角 θ 。从图 10 中 $\sigma_{//}$ 和 σ_{\perp} 直线部分的延长线与纵轴的交点所得的 σ 值，以及从高场磁化曲线上

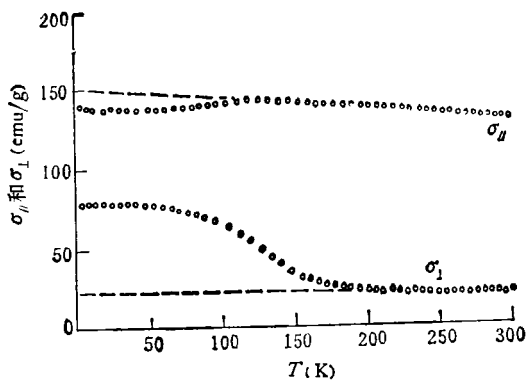


图10 $\text{Nd}_{1.5}\text{B}_7\text{Fe}_{7.8}$ 在 5kOe 磁场下的 $\sigma_{\perp}-T$ 和 $\sigma_{\parallel}-T$ 曲线得到的磁晶各向异性常数 K_1 和 K_2 的值,可以估算出 θ 值. 国内外一些学者所求得的 θ 值是在 $26-30^\circ$. 这就是说,在低温下, NdFeB 的易磁化轴是落在与 c 轴成 θ 角的锥面上.
总之,第三代稀土永磁材料的发现,开辟了研究稀土-过渡金属-类金属三元或多元系合金

的磁性的一个生气勃勃的领域. 这种第三代稀土永磁材料必将发展成为四方晶系永磁材料系列. 目前研究工作正处在高潮中.

参 考 文 献

- [1] K. J. Strnat, Proc. 2nd International Workshop on Rare Earth Cobalt Permanent Magnets, (1976), 5.
- [2] K. S. V. L. Narasimhan, Proc. 5th International Workshop on Rare Earth Cobalt Permanent Magnets, (1981), 629.
- [3] H. Kaneko, Proc. 7th International Workshop on Rare Earth Cobalt Permanent Magnets, (1983), 421.
- [4] 神野公行,金属材料, 16-8(1976), 98.
- [5] 唐与谌,金属材料研究, 9-6(1983), 51.
- [6] M. Sagawa et al., J. Appl. Phys., 55(1984), 2083.
- [7] N. C. Koon and B. N. Das, Appl. Phys. Lett., 39(1981), 840.
- [8] G. C. Hadjipanayis et al., Appl. Phys. Lett., 43(1983), 797.
- [9] J. J. Croat et al., Appl. Phys. Lett., 44(1984), 148.

中 微 子 质 量 之 谜

中微子有无质量, 苏、美科学家的实验结果不一致. 为什么?

两年多以前, 莫斯科的实验小组宣布中微子的质量至少不低于 20eV . 他们的结论得到爱沙尼亚科学院塔林实验小组的工作结果的支持^[1]. 氚核(由一个质子和两个中子组成) β 衰变为氦-3 核(由两个质子和一个中子组成), 当一个中子变为质子时, 将释放出电子和中微子. 莫斯科小组测量电子的能谱, 从所得电子能量的极大值计算出中微子能量的极小值, 从而得出中微子的质量; 而塔林小组是用极灵敏的技术测量氚和氦-3 质量之差, 这一差值乃是中微子和电子在 β 衰变过程中所带走的总质量-能量. 两个小组的实验结果互洽, 从而他们认定中微子是有质量的.

与此同时, 美国劳伦斯·贝克莱实验室和桑塔巴巴拉加州大学的工作小组在研究所谓“无中微子的双

β 衰变”过程. 这一过程释放出两个电子但无中微子, 而中微子出现的条件之一是它有一些质量. 从理论上讲, 锆-76 核(由 32 个质子和 44 个中子组成)可以衰变为硒-76 核(由 34 个质子和 42 个中子组成). 他们研究这一衰变过程, 做了一个特别精心完排的实验, 对所有可能的“背景”干扰进行了周到的屏蔽, 但并未发现有上述衰变过程的迹象^[2]. 他们的结论是: 若要和实验结果相符, 中微子的质量必须小于 6eV .

中微子有无质量之争仍在继续中, 现在还难下断语!

- [1] E. Lippmaa et al., Phys. Rev. Lett., 54(1985), 285.
- [2] D. O. Caldwell et al., Phys. Rev. Lett., 54(1985), 281.

(许 霖)